

4E12

DC-MP2法を用いた線形スケールリング電子相関計算の展開

(早大先進理工¹, 分子研², 早大理工研³, JST-CREST⁴) ○小林正人^{1,2}, 中井浩巳^{1,3,4}

【緒言】

MP2 法やその簡単な拡張である SCS-MP2 法は、実用的な観点から最も頻繁に用いられる電子相関理論である。しかし、通常の MP2 計算のコストは系の大きさ N に対して $O(N^5)$ であり、現代の並列計算機を駆使したとしても大規模系の計算には限界がある。我々はこれまで、分割統治(DC)法をベースとした分子の SCF 及び post HF エネルギーの高速計算手法を提案してきた[1]。しかし、利用者のニーズを考えると、構造最適化の実行に必要なエネルギー勾配計算への拡張は重要である。最近 DC-SCF エネルギー勾配の新表式の提案を行った[2]が、post HF 計算に対する勾配はこれまで検討されていない。本講演では DC-MP2 法[3]に対するエネルギー勾配の表式を新たに導出したので、数値検証と併せて報告する。また DC-SCF 計算で現れる非整数占有数を DC-MP2 計算でも考慮することで、エネルギー計算の精度の改善が図れることが分かったので、併せて報告する。

【DC-MP2 法に対するエネルギー勾配】

通常の MP2 相関エネルギーに対する勾配は、

$$\frac{\partial E_e^{\text{MP2}}}{\partial Q} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^{\text{MP2}} \frac{\partial H_{\mu\nu}^{\text{core}}}{\partial Q} + \sum_{\mu\nu} W_{\mu\nu}^{\text{MP2}} \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial Q} + \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} \Gamma_{\mu\nu\lambda\sigma}^{\text{MP2}} \frac{\partial(\mu\nu|\lambda\sigma)}{\partial Q} \quad (1)$$

と表すことができる。ここで \mathbf{P}^{MP2} 、 \mathbf{W}^{MP2} と Γ^{MP2} はそれぞれ一体の密度行列、エネルギー重み付き密度行列と二体の密度行列である。DC-MP2 gradient では、一体の密度行列(\mathbf{P} と \mathbf{W})は DC-SCF 法と同じように部分系の密度行列の和として求める。

$$P_{\mu\nu}^{\text{MP2,DC}} = \sum_{\alpha}^{\text{subsystem}} p_{\mu\nu}^{\alpha} P_{\mu\nu}^{\text{MP2},\alpha} \quad (2)$$

ここで現れる分割行列 \mathbf{p} は、DC 法の精度を保つために導入されるバッファ領域での電子の多重カウントを防ぐためのものである。二体の密度行列は、一体の密度行列の積で表される項については(2)式と同様の密度行列を用いて計算する。それ以外の、いわゆる non-separable (NS)項についても、部分系ごとに NS 項を求め、分割行列を用いて(3)式のように計算した。

$$\Gamma_{\mu\nu\lambda\sigma}^{\text{NS,DC}} = \sum_{\alpha} p_{\mu\lambda}^{\alpha} \Gamma_{\mu\nu\lambda\sigma}^{\text{NS},\alpha} = 2 \sum_{\alpha} p_{\mu\lambda}^{\alpha} \sum_{i,j} t_{ij,ab}^{\alpha} C_{\mu i}^{\alpha} C_{\nu a}^{\alpha} C_{\lambda j}^{\alpha} C_{\sigma b}^{\alpha} \quad (3)$$

ここで、 $t_{ij,ab}^{\alpha}$ は部分系 α の軌道で求めた有効二電子励起係数である。

DC-MP2 エネルギー計算のコストをさらに削減するのに有効な方法に、MP2 計算には HF 計算よりも小さいバッファサイズを用いるデュアル・バッファ法[4]があるが、勾配計算にも自然な拡張が可能である。

図 1 に本手法を用いてポリエン $\text{C}_{60}\text{H}_{62}$ を構造最適化したときのエネルギー収束過程を示す。部分系は炭素 2 原子からなるユニットとし、バッファは左右 n_b ユニットとした。ここではデュアル・バッファ法を用い、HF 計算のバッファサイズを $n_b^{\text{HF}} = 6$ に固定した。

DC-MP2 計算ではバッファを大きくするにつれて収束

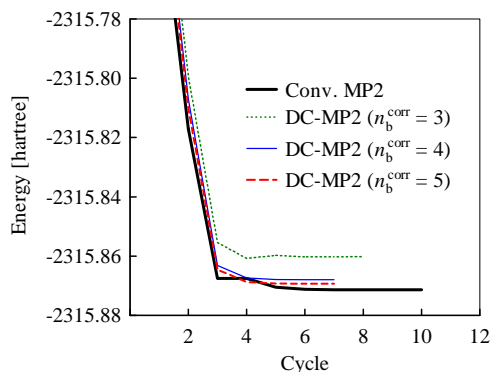


Fig. 1. Energy convergence process in the geometry optimization of $\text{C}_{60}\text{H}_{62}$ in DC and conventional MP2 calculations with the 6-31G** basis set.

の過程が通常法に近くなり、また収束エネルギーも低くなることがわかる。表 1 には収束した構造とエネルギーの通常法からの誤差を示した。構造の誤差もバッファを大きくするにつれて小さくなるが、0 よりも大きい値に収束する傾向にある。これはバッファが固定されている DC-HF 計算の誤差を含むためである。

【非整数占有数を考慮した DC-MP2 法】

DC-HF 法では電子数保存の条件を課すために、Fermi 分布関数を導入した有限温度の計算を行っているため、部分系の軌道の占有数は Fermi 準位付近で非整数となる。しかし、DC-MP2 計算ではこれまで非整数占有数を考慮せずに整数化する近似を用いて計算を行ってきた。有限温度の第二量子化を用いれば、非整数占有数を考慮した場合の MP2 有効二電子励起係数 $\tilde{t}_{pq,rs}$ は以下のようで見積ることができる[5]。

$$\tilde{t}_{pq,rs} = \frac{f_{pq,rs} \langle rs | pq \rangle}{\varepsilon_r + \varepsilon_s - \varepsilon_p - \varepsilon_q}, \quad f_{pq,rs} = f_p f_q (1 - f_r)(1 - f_s) \quad (4)$$

これを部分系の相関エネルギーの見積りにも用いて、非整数占有数を考慮した部分系の MP2 相関エネルギーを以下の式で見積った。

$$\Delta E^\alpha = \sum_{pqrs} \sum_{\mu \in S(\alpha)} C_{\mu p}^{\alpha*} \langle \mu q^\alpha | r^\alpha s^\alpha \rangle [2\tilde{t}_{pq,rs}^\alpha - \tilde{t}_{pq,rs}^\alpha] \quad (5)$$

$$\tilde{t}_{pq,rs}^\alpha = \frac{f_{pq,rs}^\alpha \langle r^\alpha s^\alpha | p^\alpha q^\alpha \rangle}{\varepsilon_r^\alpha + \varepsilon_s^\alpha - \varepsilon_p^\alpha - \varepsilon_q^\alpha}, \quad f_{pq,rs}^\alpha = f_p^\alpha f_q^\alpha (1 - f_r^\alpha)(1 - f_s^\alpha) \quad (6)$$

表 2 に非整数占有数を考慮した今回の DC-MP2 法によるポリエン $C_{60}H_{62}$ のエネルギーを、従来法と比較して示す。非整数占有数を考慮した場合の方が従来法に比べて小さいエネルギー誤差を与えることが確認できる。また、従来法

Table 2. Fractional and integer DC-MP2 energies of a uniform polyene molecule $C_{60}H_{62}$ with 6-31G** basis set. The inverse temperature parameter was fixed at $\beta = 100$ a.u. HF buffer size was fixed at $n_b^{\text{HF}} = 6$.

n_b^{corr}	Fractional MP2 [hartree]	(diff.) [mhartree]	Integer MP2 [hartree]	(diff.) [mhartree]
4	-2315.740015	(-5.748)	-2315.720569	(+13.698)
5	-2315.735782	(-1.515)	-2315.724884	(+9.383)
6	-2315.733276	(+0.991)	-2315.727019	(+7.248)
Conv.	-2315.734267		-2315.734267	

の場合はバッファを大きくしても温度による誤差のため、エネルギー誤差は 0 よりも大きい値に収束するが、非整数占有数を考慮すると 0 により近い値に収束していくことが分かった。

- [1] M. Kobayashi and H. Nakai, in *Linear-Scaling Techniques in Computational Chemistry and Physics* (Springer, 2011), pp. 97-127.
- [2] M. Kobayashi, T. Kunisada, T. Akama, D. Sakura, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **134**, 034105 (2011).
- [3] M. Kobayashi, Y. Imamura, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **127**, 074103 (2007).
- [4] M. Kobayashi and H. Nakai, *Int. J. Quantum Chem.* **109**, 2227 (2009).
- [5] D.J. Thouless, *The Quantum Mechanics of Many-Body Systems* (Academic Press, 1961).

Table 1. Errors of optimized geometrical parameters of $C_{60}H_{62}$ at the DC-MP2/6-31G** level. The energy errors are given at the bottom.

		$n_b^{\text{corr}} = 3$	$n_b^{\text{corr}} = 4$	$n_b^{\text{corr}} = 5$
Bond length	MAE	0.202	0.022	0.015
	[pm] MaxE	0.522	0.071	0.059
Bond angle	MAE	1.003	0.062	0.020
	[°] MaxE	2.506	0.186	0.043
Energy [mE_h]		11.142	3.354	2.023